



TITLE:

CeBi及びCeSbの磁気弾性効果(V.
Ceプニクタイトの物性,価数揺動状
態の総合的研究,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

中島, 哲夫; 鈴木, 孝; 世良, 正文; 糟谷, 忠雄

CITATION:

中島, 哲夫 ...[et al]. CeBi及びCeSbの磁気弾性効果(V. Ceプニクタイトの物性,価数揺動状態の総合的研究,科研費研究会報告). 物性研究 1982, 37(5): 73-77

ISSUE DATE:

1982-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90465>

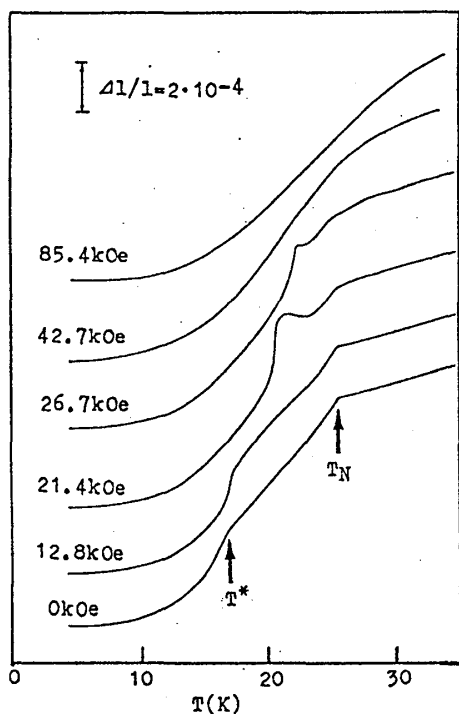
RIGHT:

CeBi及びCeSbの磁気弾性効果

東北大学金研, 東北大理: 中島哲夫*, 鈴木孝, 志良正文, 糟谷忠雄

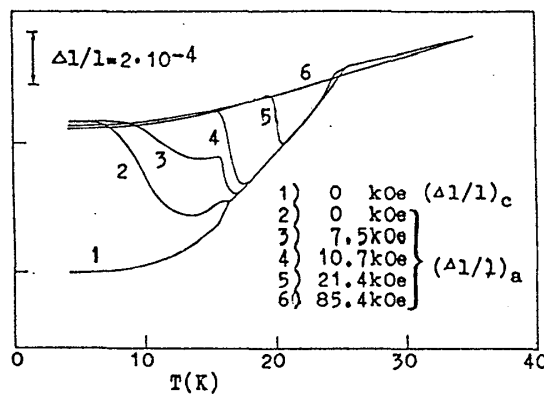
一連のCe Γ = Γ_4 は異常な磁気的性質を示すが、就中CeBi, CeSbは顕著な異常性を示す。CeBiは $T_c=25.5\text{K}$ で二次の, CeSbでは $T_c=16\text{K}$ で一次の正方晶($\gamma < 1$)への構造相転移を伴い、磁気的秩序を出現する。両者共磁場により、逐次磁気相転移を同じ数多い相へ出現するが、何れの相に於いても平方波で表現される強いインジク型 Γ -スピン軸は $[001]$ 方向である。CeSbの場合縮退した二重項による常磁性相の存在が特徴的である。又CeBi, CeSbでは結晶場分裂による f - B_{eff} f -状態のエネルギー差は各8K, 38Kと異常に小さく、実電荷模型から説明出来ない。にも拘わらず、 $[001]$ を容易軸とする強い異磁性は常磁性域で持続している。

吾々のグループにより出された^{1,2)} P - f 混合機構に基づく模型により、此等一連のCe Γ = Γ_4 の磁性が包括的且つ系統的に理解されつつある。我々は此の模型の立場から更に理解を深めるためCeBi, CeSbの熱



第一図 $[001]$ 方向の熱膨張 ($H \parallel c$)

第二図 $[100]$ 方向の熱膨張 ($H \parallel c$)

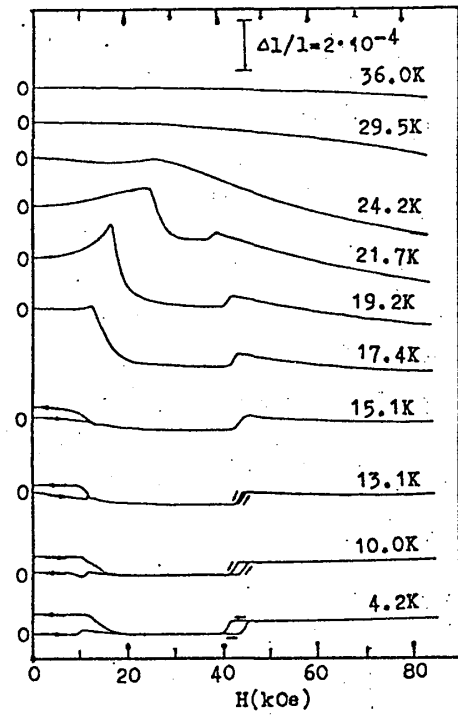


膨張と磁歪の測定を行った³⁾

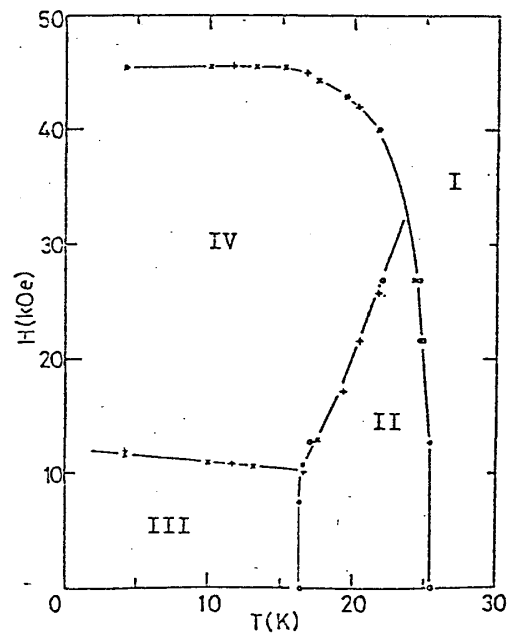
試料の調製に关しては述べられると
思うので割愛する。測定装置は高感度の三
端子電気容量膨張計($\Delta l/l \approx 10^{-9}$)を用いた。
 T_N 以下では正六角と云われているので
全ての試料は測定前に $[001]$ 方向に約50
kOeの磁場を掛け、単一分域の状態に調
整した。測定では磁場は常にスピ軸 $[001]$
方向に掛けた。

第一図はCeBiのC軸方向の種々の磁場下
における熱膨張を示している。T*で示され
た相II, IV間の転移は一次転移と云われている。
0G等の測定では直接観測されなかった
が、X-線回折の強度比 I_{000}/I_{008} の $T=12.5$
Kでの不連続変化から一次転移として同定
している(此の比の相IVでの値は理解し
難く結晶の内部構造の変化を暗示してい
るように思える。)

第二図はA軸方向($H \parallel c$)の熱膨張
を示している。曲線1は第一図にもある
零磁場でのC軸方向の熱膨張である。T*
で曲線2の $(\Delta l/l)_a$ は曲線1の $(\Delta l/l)_c$ に
一致し、他の曲線 $(\Delta l/l)_a$ も同様の振舞い
を示し、相IIでは $(\Delta l/l)_a$ は磁場に依存しない。相IV及び相IIでは
く1で結晶場効果のp-f混合効果に優っていることを意味している。
第一及び第二図において $H=85$ kOeでの $(\Delta l/l)_a$ 及び $(\Delta l/l)_c$ では明確



第一図 CeBiの $[001]$ 方向の
縦磁歪



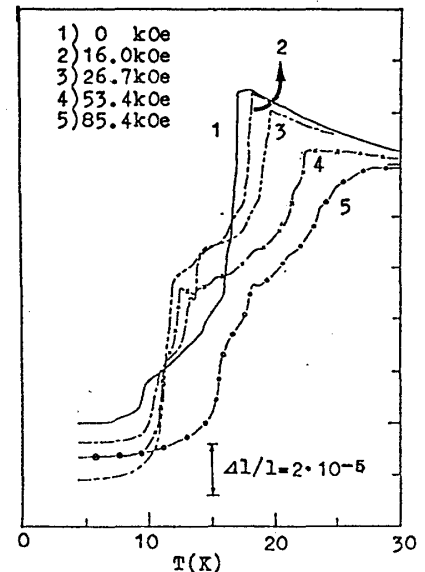
第二図 CeBiの状態図
x: 縦磁歪, +: 横磁歪
o: $(\Delta l/l)_c$, Δ: $(\Delta l/l)_a$

の転移温度は当然見なされ、 $(slk)_a > (slk)_c$ ($T \leq T_N$, $H = 85.4 \text{ kOe}$) の正交晶歪が確認される*。

又三図のC軸の縦磁歪で T^* 以下でのみ不可逆的振舞いの観測され、起曲線でのみ観測された。(横磁歪でも同様)。これは磁区の間転位により分岐のC軸が揃うことによるもので、従ってこれにより単一方域結晶の生成される。 $T^* < T < T_N$ では不可逆性はみられず、又二図から理解されるようにこの温度域では正交晶歪が磁区歪に起因する歪みの生じにのみと見做される。これは又歪 $(2\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})/b$, $(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy})/2$ と結合する $Cu-Cu$ E-T の音速測定で T_N で 0.46% のソフト化が $T_N > T > T^*$ で音速のエネルギーが分散され、エコーが観測されたいという実験事実 (Lüthi et al.) から理解し得る。

又四図には以上のデータから得られた磁気状態図を示した。相II, III間の境界は従来の値と大きくズレている。此の転移は一次相なので凍結効果や過冷状態が考えられ、試料の処理等に関係すると思われる。他の微細な境界に関しては測定の精度を上げれば検出されるだろう。

又五図は $CeSb$ のC軸の熱膨張を示した。曲線には多くの屈曲点があり、逐次磁気相転移の存在を示している。磁場と共に T_N が

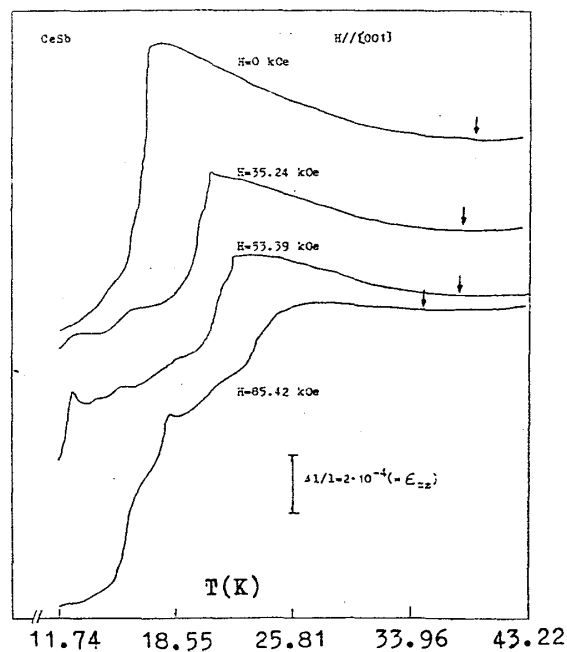


又五図 $CeSb$ の $[001]$ 方向の様々な磁場での熱膨張。

* 結晶歪に関して Stevens⁴⁾ の異電荷模型によると四次の結晶場の項の角運動量演算子を古典的ベクトルで異方性エネルギーの如く $-B_4(J_x^2 J_y^2 + J_y^2 J_z^2 + J_z^2 J_x^2)$ と表わすと、(i) $B_4 < 0$ ($\langle J_x J_y \rangle < 0$) の場合、容易軸 (スピンの軸) は $[100]$ 方向で正交晶歪を生じ、 $Cu-Cu$ がソフト化する。(ii) $B_4 > 0$ の場合、 $[111]$ が容易軸で、三方晶歪が生じ、 Cu がソフト化する。此の現象論は異電荷模型の良く合う希土類化合物では良く適合する。併し Ce^{3+} では $B_4 > 0$ ($\because \langle J_x J_y \rangle = 0$) であるので CeB_2 , $CeSb$ は例外とされてきた。併し此の両者の結晶場の異常に小さいことは異なる $p-f$ 混合機構による模型から既に説明された。

多分此の構造相転移の詳細も $p-f$ 混合機構に近い将来、理解されるものと確信する。

高温側にズレることも特徴的である。更に特徴的なことは第八図の高温側のAFP相(5相)及び高温、高磁場入時に境界の伸びたFP相(5相)を温度上昇により、与ると通常に(4相)が増加することである。FP, AFP相は向くも熱擾動状態にある縮退した二重項状態から形成される常磁性局を有し、此の状態はp-f混合で主役を演ずる四重項状態より相互作用が弱く、遂に電荷の揺り

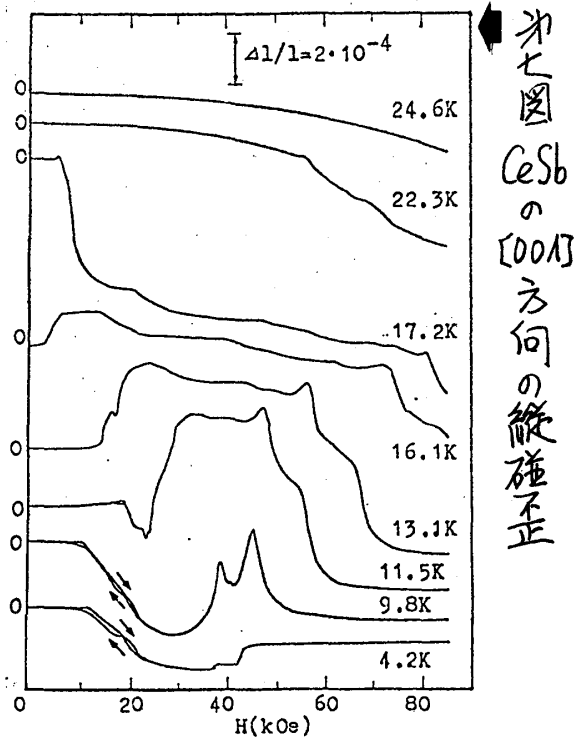


第六図 CeSbの(4相)-Tの高温域

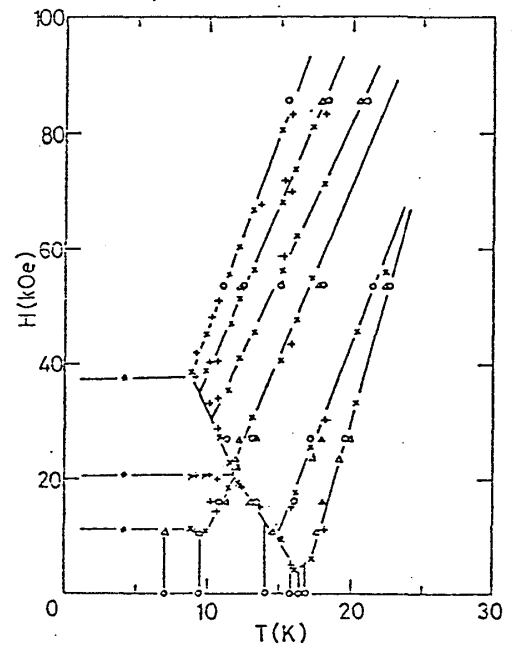
の次主。此のp-f混合の機構から上記の実験事実は理解される。又各曲線はTNでヒールをもつ、負の熱膨張を示唆している。

又図にはCeBiでは観測されなかった負の熱膨張の明確に示されている。これはp-f混合機構効果と結晶場効果の相殺効果として理解される。CeSbの結晶場分離 $E(F_3) - E(F_2) = 38K$ で、従って $T \lesssim 50K$ で二重項準位の分布が増加する。そのためにp-f状態にあるp-f混合機構による原子間距離の減少が抑制される。磁場効果は偏極中性子散乱の実験から確認されているように、磁場により四重項状態が増加し、第六図のように負の熱膨張が抑えられ、極少(矢印)は図のようにズレる*。CeBiでは $E(F_3) - E(F_2) \approx 8K$ で従ってp-f混合がCeSbの場合より大きいことから、負の熱膨張は観測されなかった。CeP, CeAsではその逆の事情にあり、

* 莫電荷モデルで自由エネルギーを $F = kTN \ln \sum \exp(-E(E)/kT)$ と表わすと、熱膨張係数は $\alpha = -\kappa V \partial F / \partial V \partial T = (\kappa N / kT^2) (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$ と表わされる。 $(\kappa: 圧縮率, \text{他の変数定数は慣用に依る})$ 。グリュンアイン定数は $-\partial \ln E(E) / \partial \ln V$ の或る重みをもった平均値を実験に合うよう適当に定めることが出来る。その場合比熱 $C_p = -T^2 \partial^2 F / \partial T^2 = (N/kT^2) (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$ も相補的に有用である。CeBi, CeSbの場合、p-f混合機構では $(F, S, E(E))$ が温度依存性をもつこと、磁場によるp-f状態の寄与の増加等考慮すると単純ではない。精密な α, χ の測定による定量的研究がp-f混合機構による結晶場相殺効果の詳細にも多くの有用と思われる。



第八図 CeSb の状態図
 (記号の詳細は第四図と同じ)



それらは観測されたい。CeSbでの負熱膨張の出現にしろ、二重項にしろ
 常磁性状態の共存にしろ、結晶場効果、P-f混合効果等々の拮抗性、相
 性等の偶々最適条件下にあると考えられる^{1,2)}

第七図のCeSbの縦磁歪ではCeBiの対称な不可逆性は観測されたい。興
 味深いことは前述のFP相で顕著なC軸方向の増加が観測されること、そ
 れは要するP-f混合による(001)面内での強い強磁性相互作用による縮
 小と常磁性的な二重項状態の共存から理解される。

第八図に以上の結果から得たCeSbの磁気状態図を示した。約12Kでの
 AFP相の境界が一つ観測されただけのこと及びFP相では相の数が一つ
 多かったことを除けば、従来出されて来た状態図と一致している。更に詳細
 な研究は将来に俟たれる。

- 1.) T. Kasuya, *Electron Correlation and Magnetism in Narrow Band System*, ed T. Moriya, Springer Verlag Berlin, 1981
- 2.) K. Takegahara, IV Intern. Conf. on Crystal Field and Structural Effects in f-Electron Systems held at Wroclaw in 1981, to be published.
- 3.) T. Nakajima et al., *ibid.*
- 4.) K.W.H. Stevens et al., *Solid State Commun.* **13** 101 (1973)